

PRINTING INK

Patent number: JP2001019885
Publication date: 2001-01-23
Inventor: MAEDA KOJI
Applicant: TEIJIN CHEMICALS LTD
Classification:
- international: C09D11/10; C08G64/04; B29C45/14
- european:
Application number: JP19990192884 19990707
Priority number(s): JP19990192884 19990707

Report a data error here

Abstract of JP2001019885

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a printing ink which has good stability without whitening on drying after printing and excellent heat resistance, and is thus suitable as a printing ink for an insert film which is excellent in heat resistance and provide a printed part in good condition. **SOLUTION:** A binder resin constituting an ink comprises a polycarbonate resin which is obtained a dihydric phenol component containing at least 90 mole % of a total 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane and has a glass transition temperature of 155-185 deg.C and a specific viscosity of 0.24-1.60.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-19885

(P2001-19885A)

(43)公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	4 F 2 0 6
C 0 8 G 64/04		C 0 8 G 64/04	4 J 0 2 9
// B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14	4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-192884

(22)出願日 平成11年7月7日(1999.7.7)

(71)出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 前田 幸治

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会社内

(74)代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 印刷用インキ

(57)【要約】

【課題】 インキの安定性が良好で、印刷後に乾燥させても白化せず、耐熱性に優れ印刷部の良好なインサートフィルム用の印刷インキとして好適な印刷用インキを提供する。

【解決手段】 インキを構成するバインダー樹脂がポリカーボネート樹脂であって、該ポリカーボネート樹脂は、全二価フェノール成分の少なくとも90モル%が1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンである二価フェノールより得られたガラス転移温度155~185℃、比粘度0.24~1.60のポリカーボネート樹脂であることを特徴とする印刷用インキ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インキを構成するバインダー樹脂がポリカーボネート樹脂であって、該ポリカーボネート樹脂は、全二価フェノール成分の少なくとも90モル%が1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンである二価フェノールより得られたガラス転移温度155～185℃、比粘度0.24～1.60のポリカーボネート樹脂であることを特徴とする印刷用インキ。

【請求項2】 ポリカーボネート樹脂をインサート成形する際に、金型内にインサートするフィルムとして、請求項1に記載のインキを印刷したフィルムを使用することを特徴とするポリカーボネート樹脂のインサート成形方法。

【請求項3】 金型内にインサートするフィルムが、ポリカーボネート樹脂フィルムである請求項2記載のポリカーボネート樹脂のインサート成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインキを構成するバインダー樹脂として全二価フェノール成分の少なくとも90モル%が1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンである二価フェノールより得られたポリカーボネート樹脂を使用することにより、インキの安定性が良好で、印刷後に乾燥させても白化せず、耐熱性に優れ印刷部の良好なインサートフィルム用の印刷インキとして好適な印刷用インキに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、加工性および機械的強度に優れているが故に自動車部品、事務用機器、家電部品、建材部品等用途に幅広く利用されている。また、近年予め単色または多色印刷されたポリカーボネート樹脂フィルム等の印刷フィルムを成形金型に装着して所定の温度、圧力条件で印刷されたフィルム面に向け射出成形(インサート成形等)することによって曲面、凹凸または平面を有する各種の印刷された射出成形品を得る方法が用いられつつあり、例えば、自動車の各種メーター盤や窓ガラスの縁、携帯電話のハウジング、オーディオ製品のハウジング、電卓・複写機等の表示部分、雑貨類などの射出成形品で既に実用化されている。

【0003】市販の印刷用インキにおいて、従来使用されているバインダー樹脂としては、ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられ、これらの樹脂がバインダー樹脂として使用されているインキと希釈剤等とを調合して、熱可塑性樹脂フィルム等のベースフィルムに印刷すると優れた仕上がりの印刷フィルムが得られる。しかしながら、得られた印刷フィルムを金型内に装着して、成形用のポリカーボネート樹脂を用いてインサート成形等の射出成形をする際、成形温度が300℃程度となり、印刷部分

にしみやぼやけが発生し、成形品の外観が著しく損なわれて商品価値が低下する場合があります問題となっている。

【0004】また、印刷インキのバインダー樹脂としてポリカーボネート樹脂が使用される際、従来から2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから得られたポリカーボネート樹脂(以下、PC-A樹脂と略称することがある)が使用されているが、該PC-A樹脂を印刷インキのバインダー樹脂として調合した場合、該PC-A樹脂がゲル化したり、印刷後の乾燥条件で印刷面が白化したり、あるいはバインダー樹脂の耐熱性が不足してインサート成形後印刷部分にしみやぼやけが発生するなどの不具合が生じることがあり、不十分なものであった。

【0005】また、特開平8-3502号公報では、スクリーン印刷インキの結合剤(バインダー)として、特殊なジヒドロキシジフェニルシクロアルカンをベースとするポリカーボネート樹脂が使用されている。しかしながら、かかるポリカーボネート樹脂をバインダー樹脂として使用した印刷インキを印刷した樹脂フィルム(ベースフィルム)を金型内に装着して、ポリカーボネート樹脂を用いインサート成形等の射出成形を行うと、Tgが190℃より高く耐熱性は良好なため、印刷インキの溶融がなくインキのしみは見られないが、半面接着性に劣り印刷部分に剥がれが生じることがあり商品価値を著しく損なう場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インキの安定性が良好で、印刷後に乾燥させても白化せず、耐熱性に優れ印刷部の良好なインサートフィルム用の印刷インキとして好適な印刷用インキを提供することにある。本発明者は、従来の技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、インキを構成するバインダー樹脂として1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを主とする二価フェノールより得られた特定のガラス転移温度と比粘度を有するポリカーボネート樹脂を使用することによって、上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、インキを構成するバインダー樹脂がポリカーボネート樹脂であって、該ポリカーボネート樹脂は、全二価フェノール成分の少なくとも90モル%が1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンである二価フェノールより得られたガラス転移温度155～185℃、比粘度0.24～1.60のポリカーボネート樹脂であることを特徴とする印刷用インキが提供される。

【0008】本発明において、インキを構成するバインダー樹脂として使用されるポリカーボネート樹脂は、全二価フェノール成分の少なくとも90モル%、好ましくは95モル%、より好ましくは実質的に全二価フェノール

ル成分が1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンである二価フェノールより得られるポリカーボネート樹脂である。

【0009】また、本発明で利用できる全二価フェノール成分の10モル%以下の二価フェノール成分としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。これらの二価フェノールは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0010】上記ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法または溶融法で反応させて得られるものである。カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0011】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または溶融法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。

【0012】本発明において、インキを構成するバインダー樹脂として使用されるポリカーボネート樹脂のガラス転移温度は155～185℃であり、158～182℃が好ましく、160～180℃が特に好ましい。ガラス転移温度が155℃未満になると耐熱性が不足しインサート成形等のベースフィルムの印刷インキに使用すると印刷部分にしみやぼやけが発生し易く好ましくなく、185℃を超えるとインサート成形等の成形時にベースフィルムとインキとの接着部分が剥がれる場合があり好ましくない。

【0013】また、インキを構成するバインダー樹脂として使用されるポリカーボネート樹脂の比粘度は0.24～1.60であり、0.28～1.30が好ましく、0.30～1.10が特に好ましい。比粘度が0.24未満では耐熱性が不十分であり、比粘度が1.60を超えるとインキの溶剤に溶け難くなり、インキの安定性が低下し好ましくない。本発明でいう比粘度は塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めたものである。

【0014】本発明の印刷用インキは、上記バインダー樹脂と染・顔料を所望の溶剤に溶解して作製される。本発明の印刷インキにおいて使用される染・顔料としては、例えばアントラキノン系、ナフトキノン系等の染料、酸化チタン、カーボンブラック、炭酸カルシウム等

の無機顔料、アゾ顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料等が挙げられる。これらの染・顔料はインキ中に溶解あるいは分散した状態でバインダー樹脂と共に存在する。

【0015】インキ調製のための溶剤としては、ジオキサン、イソホロン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、シクロヘキサノン等が挙げられ、なかでもジオキサン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノンが好ましく用いられる。また溶剤は単独で用いても、2種以上の混合溶剤で用いても良い。

【0016】上記インキにはバインダー及び染・顔料の他に必要に応じて、有機及び無機微粒子、離型剤、酸化防止剤、可塑剤、分散剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤等を添加しても良い。

【0017】また、インキ中のバインダー樹脂の配合量は1～70重量%が好ましく、5～50重量%がより好ましい。バインダー樹脂の濃度がかかる範囲内であると、溶剤に溶け易く作業性も向上し好ましい。

【0018】本発明において、上記インキはベースフィルム(殊にインサート成形の際に、金型内にインサートするフィルム)に塗布される。かかるベースフィルムに使用される樹脂フィルムとしては熱可塑性樹脂フィルムであり、具体的にはポリカーボネート樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム等であり、特にポリカーボネート樹脂フィルムが透明性、耐熱性、機械的強度等に優れ好ましく用いられる。これらの樹脂フィルムは通常0.1～2mmの厚みであり、0.1～0.5mmの厚みが好ましい。

【0019】インキをベースフィルムに塗布する方法としては、スクリーン印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等が挙げられるが、塗布するインキ層の膜厚範囲が広く、インキ層を厚くすることができる点から、スクリーン印刷が特に好ましい。スクリーン印刷とは、スクリーンと称する網目状に組まれた絹、ナイロン、テロン等によるスクリーンの四周を版枠に、緊張、固定した上に、手工的または光化学的な方法で図柄に応じてインキの通過を防ぐ被膜(レジスト)を構成して、これを版とし、船状になった版枠内にインキを入れ、スクイジーと称するゴム状の「ヘラ」で版内面を加圧、摺動すると、インキはスクリーン目を通し、レジストのない部分(画線部)より版の外に押出され、版の下におかれた被印刷体面には印刷される印刷方式であり、例えば、平面印刷機、ロータリーシステム印刷機、シリンダータイプの印刷機の曲面印刷機等を使用して行うことができ、乾燥方法としては、自然放置、冷・温送風、赤外線照射、加熱焼付、紫外線照射等が採用される。

【0020】本発明の上記印刷用インキは、特に成形用のポリカーボネート樹脂をインサート成形する際に、金

型内にインサートするフィルムに印刷するためのインキとして好適に使用することができる。ポリカーボネート樹脂は、通常280℃以上の成形温度で射出成形されることから、金型内にインサートするフィルムに印刷されたインキのバインダー樹脂においても高度な耐熱性が要求され、上記1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを主とする二価フェノールより得られたポリカーボネート樹脂は、ガラス転移温度が155~185℃で耐熱性も十分であり、インサート成形後の印刷部パターンにしみやぼやけが見られず印刷部の接着性も優れており好ましく採用される。

【0021】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をさらに説明する。なお、実施例中の評価は下記に示す方法に従った。

【0022】[スクリーン印刷後の外観] ポリカーボネートフィルムの片面にスクリーン印刷し、100℃で60分間乾燥した後の、実施例で使用した印刷フィルムの印刷部分に白化が見られない場合を○、白化がわずかも見られる場合を×で表示した。

【0023】[インキの保存安定性] ポリカーボネート樹脂、染料または顔料、溶剤とを混合した、実施例で使用する印刷用インキを、常温で1日間放置した後、インキがゲル化しているかどうかを目視で判定した。

【0024】[インサート成形後の印刷部の外観] 実施例で得られたインサート成形後の成形品の印刷部パターンに変化がない場合を○、印刷部パターンにしみやぼやけ等変化がある場合を×で表示した。

【0025】[比粘度の測定方法] ポリカーボネート樹脂0.7gを塩化メチレン100mlに溶解し、20℃で測定し求めた。

【0026】[耐熱性の測定方法] デュボン2000型DSC測定装置にて、48ml/分の窒素気流下、20℃/分の昇温条件で測定し、ガラス転移温度(Tg)を求めた。

【0027】[実施例1] バインダー樹脂として1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンとホスゲンとを通常の界面重縮合反応させて得られたポリカーボネート樹脂(比粘度0.365、Tg171℃)27部、染料としてPlast Red 8370(アントラキノン系染料; 有本化学工業製)10部、溶剤としてシクロヘキサノン100部およびジオキサン30部を混合して、印刷用インキを調整した。次いで、ベースフィルムとして厚み0.2mmのポリカーボネートフィルム(パンライトフィルムPC-2151 帝人化成製)の片面に、上記印刷用インキをシルクスクリーン印刷機(300型半自動スクリーン印刷機、江口孔板製)を用いてスクリーン印刷し、100℃で60分間乾燥させて、印刷フィルムを得た。さらに、得られた印刷フィルムを射出成形金型内に装着し、ポリカーボネート樹脂ベレット(パンライトL-1225 帝人化成製)を用いて310℃の成

形温度でインサート成形を行った。印刷、乾燥後の印刷フィルムの外観、調製したインキの保存安定性及びインサート成形後の成形品の印刷部外観を評価し、表1にその結果を示した。

【0028】[実施例2~4] 表1記載の染料または顔料および溶剤を表1記載の割合で使用する以外は、実施例1と同様にして、インサート成形を行った。印刷、乾燥後の印刷フィルムの外観、調製したインキの保存安定性及びインサート成形後の成形品の印刷部外観を評価し、表1にその結果を示した。

【0029】[実施例5] バインダー樹脂として1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンとホスゲンとを通常の界面重縮合反応させて得られたポリカーボネート樹脂(比粘度0.895、Tg175℃)30部、染料としてPlast Red 8370(有本化学工業製)15部、溶剤としてジオキサン130部を混合して、印刷用インキを調整した以外は実施例1と同様にして、インサート成形を行った。印刷、乾燥後の印刷フィルムの外観、調製したインキの保存安定性及びインサート成形後の成形品の印刷部外観を評価し、表1にその結果を示した。

【0030】[実施例6および7] 表1記載の染料または顔料および溶剤を表1記載の割合で使用する以外は、実施例5と同様にして、インサート成形を行った。印刷、乾燥後の印刷フィルムの外観、調製したインキの保存安定性及びインサート成形後の成形品の印刷部外観を評価し、表1にその結果を示した。

【0031】[比較例1] バインダー樹脂として2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲンとを通常の界面重縮合反応させて得られたポリカーボネート樹脂(比粘度0.492、Tg149℃)30部、染料としてPlast Red 8370(有本化学工業製)10部、溶剤としてテトラヒドロフラン125部を混合して、印刷用インキを調整した。次いで、ベースフィルムとして厚み0.2mmのポリカーボネートフィルム(パンライトフィルムPC-2151 帝人化成製)の片面に、上記印刷用インキをシルクスクリーン印刷機(300型半自動スクリーン印刷機、江口孔板製)を用いてスクリーン印刷し、100℃で60分間乾燥させて、印刷フィルムを得た。さらに、得られた印刷フィルムを射出成形金型内に装着し、ポリカーボネート樹脂ベレット(パンライトL-1225 帝人化成製)を用いて310℃の成形温度でインサート成形を行った。印刷、乾燥後の印刷フィルムの外観、調製したインキの保存安定性及びインサート成形後の成形品の印刷部外観を評価し、表1にその結果を示した。

【0032】[比較例2および3] 表1記載の染料または顔料および溶剤を表1記載の割合で使用する以外は、比較例1と同様にして、インサート成形を行った。印刷、乾燥後の印刷フィルムの外観、調製したインキの保

存安定性及びインサート成形後の成形品の印刷部外観を
評価し、表1にその結果を示した。

【0033】

【表1】

	スクリーン印刷用インキ										スクリーン 印刷後の 外観	インキの 保存 安定性	インサート 成形後の 印刷部の 外観
	P C-Z		P C-A		染・顔料		溶剤						
	比粘 度	重量 部	比粘 度	重量 部	種類	重量 部	種類	重量 部	種類	重量 部			
実施例 1	0.365	27	—	—	染料	10	シクロヘキサノ	100	ジメチル	30	○	ゲル化 無し	○
実施例 2	0.365	48	—	—	染料	30	シクロヘキサノ	100	ジメチル	50	○	ゲル化 無し	○
実施例 3	0.365	10	—	—	染料	10	シクロヘキサノ	100	テトラヒド・ロタン	20	○	ゲル化 無し	○
実施例 4	0.365	40	—	—	顔料	40	シクロヘキサノ	100	キシレン	20	○	ゲル化 無し	○
実施例 5	0.895	30	—	—	染料	15	ジメチル	130	—	—	○	ゲル化 無し	○
実施例 6	0.895	48	—	—	染料	10	ジメチル	100	シクロヘキサノ	40	○	ゲル化 無し	○
実施例 7	0.895	25	—	—	顔料	20	シクロヘキサノ	100	ジメチル	20	○	ゲル化 無し	○
比較例 1	—	—	0.492	30	染料	10	テトラヒド・ロタン	125	—	—	×	ゲル化	×
比較例 2	—	—	0.492	25	染料	25	テトラヒド・ロタン	125	—	—	×	ゲル化	×
比較例 3	—	—	0.492	40	顔料	10	テトラヒド・ロタン	130	—	—	×	ゲル化	×

P C-Z : 二価フェノールが1.1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサノールより得られるポリカーボネート樹脂

P C-A : 二価フェノールが2.2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンより得られるポリカーボネート樹脂

染料 : Plast Red 8370 有本化学工業製

顔料 : Lightfast Blue 100 バイエル製

【0034】

【発明の効果】本発明の印刷用インキは、バインダー樹脂として全二価フェノール成分の少なくとも90モル%が1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサノールである二価フェノールより得られたポリカーボネート樹脂を使用することにより、印刷インキのゲル化が防

止され、また印刷後に白化せず、耐熱性に優れ印刷部の良好なインキであり、殊にインサートフィルム用の印刷インキとして好適に用いられ、自動車の各種メーター盤、窓ガラスの縁、携帯電話のハウジング等のインサート成形による射出成形品に極めて有用であり、その工業的效果は格別のものがある。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F206 AA28 AD05 AD08 AH17 AH33

JB13 JF05

4J029 AA09 AB01 AC01 AD01 AD07

AE18 BD09A HA01 HC01

HC03 HC05A KE05 KE11

4J039 AE06 EA01 EA03 EA06 EA37

EA44 FA02 GA03 GA09 GA10